

## ⑫ 公表特許公報(A)

平5-507762

⑬ 公表 平成5年(1993)11月4日

⑭ Int. Cl.<sup>8</sup>

識別記号

庁内整理番号

審査請求 未請求

予備審査請求 未請求

部門(区分) 3(3)

C 08 L 67/00

LPD

8933-4J

(全 6 頁)

⑮ 発明の名称 ブロックコポリエステル樹脂

⑯ 特 願 平4-506714

⑰ 出 願 平4(1992)3月26日

⑱ 翻訳文提出日 平4(1992)11月27日

⑲ 国際出願 PCT/EP92/00668

⑳ 国際公開番号 WO92/17521

㉑ 国際公開日 平4(1992)10月15日

優先権主張 ㉒ 1991年3月29日 ㉓ イタリア(IT) ㉔ MI91A000886

⑳ 発 明 者 アル・ガツタ、フツサイン

イタリア国イー03014ファイウツジ(フロジノーネ)、ピア・デッ  
レ・ピアツジエ12番㉑ 出 願 人 エンメ・エ・ジ・リチエルケ・  
ソシエタ・ベル・アチオニイタリア国イー86077ボツツイーリ(イセルニア)、ゾーナ・イン  
ドウストリアーレ、ロカリタ・トリベルノ(番地の表示なし)

㉒ 代 理 人 弁理士 青 山 葆 外1名

㉓ 指 定 国 AT(広域特許), AU, BE(広域特許), CA, CH(広域特許), DE(広域特許), DK(広域特許), ES(広域  
特許), FR(広域特許), GB(広域特許), GR(広域特許), IT(広域特許), JP, LU(広域特許), MC(広  
域特許), NL(広域特許), SE(広域特許), US

## 請求の範囲

1. 固体状重付加条件下に、異なったポリエステル樹脂をポリエステル樹脂の末端OHおよび/またはCOOH基と付加反応し得る基を含む2官能性化合物と反応させることにより得られるポリエステル樹脂のブロックコポリマーを含むポリエステル樹脂組成物。

2. 2官能性化合物が芳香族テトラカルボン酸の二無水物である請求項1記載の組成物。

3. ポリエステル樹脂がポリアルキレンテレフタレートとテレフタル酸とは異なる2価の酸から誘導されるユニットを25%まで含むコポリアルキレンテレフタレートからなる群から選ばれる請求項1および2記載の組成物。

4. 樹脂が酸ユニット全量に対し25%までのイソフタル酸から誘導されるユニットを含むコポリエチレンテレフタレートである請求項3記載の組成物。

5. 2官能性化合物が0.05〜1重量%使用する前項いずれかに記載の組成物。

6. 式: X-A-Y

[式中、XおよびYは異なるポリエステルブロックであり、Aはポリエステル樹脂の末端OHおよび/またはCOOH基と付加反応し得る基を有する2価化合物から誘導される有機ラジカルを示す]で表わされるブロックコポリマーを含むポリエステル樹脂組成物。

7. Aがビロノリト酸二無水物から誘導される請求項6記載のポリエステル樹脂組成物。

8. XとYがポリエチレンテレフタレート、イソフタル酸から誘導されるユニットを酸ユニット全量に対し25%まで含有するコポリエチレンテレフタレート。

ポリブチレンテレフタレートおよびポリカプロラク톤から選ばれる樹脂のブロックである請求項6または7いずれかに記載の組成物。

9. ポリブチレンテレフタレート、ポリカーボネートおよびフェノキシ樹脂から選ばれるポリマーを約20重量%まで含む請求項1〜9いずれかに記載の組成物。

## 明 細 書

## ブロックコポリエステル樹脂

本発明はブロックコポリエステル樹脂およびその調製法に関する。

ポリエステル樹脂の混合は一軸または二軸スクリュウ押出機で樹脂を押出することにより調整できる。

押出温度はポリエステル樹脂の融点より著るしくは高くなく、停留時間は望ましくないエステル交換反応を避けるためできるだけ短かくする(ジャーナル・ポリマー・サイエンス ポリマー・フィジクス Vol. 18, 2299-2301-1980)。

樹脂は実用上興味ある性質を示さない。

最終製品に望まれる性質の機能により選ばれたブロックを含み、かつ十分に高い分子量に改質されたブロックコポリエステルが得られるなら、ブロー成形からコーティング、チュービングおよびフォーミングに到るあらゆる分野への幅広い応用の見込みが立つ。

しかしながら、この様なコポリエステルは知られていない。

二種類の異なるポリエステルブロックが有機ラジカルに結合しているブロックコポリエステル樹脂の調製が可能であることがわかった。

この調製は、異なるポリエステル樹脂を、ポリエステル樹脂の末端COOHおよびOH基と付加反応し得る化合物の存在下に熔融状態で混合し、この熔融生成物をベレット化し、次いでこの顆粒を100℃〜220℃で固体状態で改質反応にかけることにより行なわれる。

本発明のコポリエステル組成物は式: X-A-Y (XおよびYは異なるポリエステルまたはコポリエステルブロック: AはポリエステルのCOOHおよびOH末端基と付加反応し得る二官能性化合物から誘導される有機ラジカルを示す)で表わされるブロックコポリマー類を含む。

5,6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2,2',3,3'-ビフェニルトラカルボン酸二無水物、ハイドロキノンビスエーテル二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)スルホキシド二無水物、3,4,9,10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物およびそれらの混合物から選ばれる。

最も好ましい芳香族二無水物はピロメリト酸二無水物、および3,3',4,4'-ベンゾフェノントラカルボン酸二無水物およびそれらの混合物である。

脂肪族、脂環族およびテトラヒドロフランテトラカルボン酸の二無水物もまた適当である。

代表的化合物は1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物およびテトラヒドロフランテトラカルボン酸二無水物である。

ポリエステル樹脂と添加剤の混合は好ましくは反応性押出を実施できる装置、例えばベント付または無ベント式共同転または逆回転かみ合いもしくは非かみ合い二軸スクリュウ押出機内で、コポリマーの融点にもよるが、200〜350℃の温度で実施する。逆回転非かみ合いベント付もしくは無ベント式二軸スクリュウ押出機が好ましい。

この種の押出機の使用により熔融物中の二無水物の好ましい分布が達成され添加剤の局所的濃度化の問題が避けられる。

この種の押出機は非常に短い停留時間を可能にする。

この押出機には他のプラントにおいて製造されたポリエステル顆粒を供給してもよい。

押出機は好ましくは高真空オイルシールポンプと連結し、反応性混合物の脱気およびアセトアルデヒド含量の低い樹脂を得るために2 torr以上の真空を維持する。

添加剤の好ましい濃度はポリエステル樹脂に関して0.05〜1重量%である。

押出機内での停留時間は約10〜120秒、好ましくは15〜30秒であり、熔融物の温度はコポリエステルの融点および使用される二無水物の種類に関係するが、好ましくは200〜350℃である。

好ましくはAは脂肪式または芳香族テトラカルボン酸の二無水物から誘導されるラジカルである。

好ましくはXおよびYはポリエチレンテレフタレート、イソフタル酸または5-tert-ブチル-1,3-ベンゼンジカルボン酸から誘導されるユニットの樹脂20重量%までを含むコポリエチレンテレフタレートのブロックである。

XまたはYはポリブチレンテレフタレート、ポリシクロベンゼンジメチルテレフタレート、ポリカプロラクトン、またはポリエステルエラストマー類であってもよい。コポリマー類がポリエチレンテレフタレートとコポリエチレンテレフタレートのブロックを含む組成物が好ましい。

出発ポリエステル混合物の組成によって、ブロックコポリマーは出発混合物のポリエステルに同じ比率を変えて使用してもよい。

ブロックコポリマーの他にこの組成物は出発ポリエステル類のホモポリマーを含んでもよい。

固体状での重付加による改質反応はこの樹脂を改質用添加剤を混合した後の結晶化工程と樹脂のベレット化工程を含む。

結晶化工程はポリエステルのTGより高い温度、一般には130〜180℃で実施する。

この方法は好ましくは加熱ガス流、例えば空気、窒素または他の不活性ガス、例えば炭酸ガスと共に同流的に供給される、連続した結晶化機と反応機を用いる連続法で実施する。

改質用添加剤は好ましくはピロメリト酸二無水物、ベンゾフェノン二無水物、2,2'-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルトラカルボン酸二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)チオエーテル二無水物、ビスフェノールAビスエーテル二無水物、2,2'-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物、2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、1,2,

熔融物中の添加剤の無差別な局所的濃度化を避けるために結晶化PET粉末で添加剤を希釈する(PET粉末5部にPMDA1部)のが好ましい。この方法は熔融物中でPMDAを均一に分散させ、最終生成物の固有粘度の再現性を向上させ、ゲル形成を防止するであろう。

二無水物はまた、二無水物と結晶化PETチップのブレンド(PETチップ10部に対し添加剤1部)により希釈してもよい。

この混合物は添加剤としてポリエチレングリコールまたはポリカプロラクトン約0.1重量%を用いファン付ブレンダーで、約150℃の温度で混合して行なってもよい。

二軸スクリュウ押出機からの熔融物は簡易的に入手し得る水中ベレタイザーまたは微細ベレタイザーを用いて連続的にベレット化し得る。

本発明の別の観点によるとブロックポリエステル組成物にはポリブチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリエステルエラストマー、フェノール樹脂等のポリマー類を約20重量%までの量加えてもよい。この添加は処理条件のみでなく組成物の機械的性質を改良する効果を有する。

## 分析方法

固有粘度は、フェノールとテトラクロロエタン混合物(重量比60/40)100mlにポリエステルベレット0.5gを溶解し、ASTM D4603-86に従って25℃で測定した。

アセトアルデヒド含量は、ASTM D4526-85に従い、パーキン・エルマー・8700クロマトグラフ(HS101型)を用いて測定した。

推出条件は150℃で90分であった。

試験はASTM D2463-74に従って行なった。

以下実施例を挙げて説明するが本発明はこれに限定されるものではない。

## 比較例1

110ppmのアセトアルデヒドを含むランダムCOPET(15重量%イソフタル酸、融点212℃、 $1V=0.75dl/g$ )熔融物を30kg/lotで、PET熔融

特表平5-507762 (3)

高重合パイロントプラントのフィニシング・セクションからベント付30mm軸スクリュウ押出機に連続的に供給した。

結晶化COPE T粉末(IV=0.75dl/g;15重量%イソフタル酸)中に20重量%のビロメリト酸二無水物を含む混合物を220g/hの速度で重量計量供給装置を用いて押出機中に供給した。この試験条件は以下の通りである:

COPE T溶融物中ビロメリト酸二無水物: 0.15重量%

スクリュウ速度: 415RPM

長さ-直径比(L/D): 24

平均滞留時間: 18~25秒

バレル温度: 235℃

生成物融点: 290℃

真空度: 1~5 torr

押出ダイとしてダブル・ホール付ダイを用いた(直径: 7mm)。

標準ベレタイザーを用い、直径3mm、長さ5mm、固有粘度(IV)0.85±0.01dl/gのシリンドラータのCOPE Tチップを得た。

このCOPE Tチップは、アセトアルデヒド含量5~8ppmであった。試験中生成物のIVは2週間変らなかった。

生成物の融点は212℃であった。第1図はこのCOPE TのDSCダイアグラムを示す。

次にCOPE Tチップを、ヨーロッパ特許出願86830340.5に記載のごとき装置および不活性ガスの再循環条件を用いて固体状重合パイロントプラントに連続的に供給した。

結晶化温度は150℃で、結晶化槽内の滞留時間は40分であった。固体状重合付加反応槽内の温度は150℃で滞留時間は12時間であった。改質生成物のIVは0.94±0.02dl/gであった。生成物はゲルを有さず、アセトアルデヒド含量は0.60ppmであった。

実施例1

II軸スクリュウ押出機の別の供給ゾーンにポリブチレンテレフタレートチップ(IV=1.2dl/g)を3kg/hで連続的に供給した。ビロメリト酸二無水物20重量%含有結晶化COPE T粉末(IV=0.75dl/g;イソフタル酸0.15重量%)混合物を重量計量供給装置を用いて押出機中に220g/hで供給した。

COPE T/PBTチップのアセトアルデヒド含量は5~7ppmであった。

生成物のIVは0.86±0.02dl/gであった。

生成物の融点を第8図に示す。

COPE T/PBTチップを実施例1と同じ条件で固体状重合付加パイロントプラントに連続的に供給した。

改質生成物のIVは0.95±0.02dl/gであった。

生成物はゲルを含まずアセトアルデヒド含量は0.45ppmであった。

比較例2

下記の表に1500mmまでのボトルの製造に用いた押出ブロー成形条件および装置を示す。

モールド	: 回転ディストリビューター/2モールド
ヘッド	: モノバリソンで被覆されたPET
スクリュウ-直径/長さ比:	24L/D
スクリュウ-サイズ	: 65mm
スクリュウの型	: 標準PVC
物質	: ラウンド・ボトル
容積	: 1500mlまで
アウト・プット	: 50.4kg/h(ボトル容積に依存)
バリソン長さ	: 40cmまで
配送量	: 960ボトル/時間
サイクル	: 8.0秒
温度 バレル	: 250℃
プロファイル・ヘッド	: 290℃

COPE T単独に代えてCOPE Tと標準PET(IV=0.80dl/g)混合物を用いる以外実施例2と同じ条件を採用した。以下の表は得られた結果を示す。特に改質後のIV値と異なる組成物のDSC曲線を示す。

COPE T	標準PET	押出後	改質後	ACA	DSC
重量%	重量%	IV	IV(dl/g)	(ppm)	融点
50	50	0.845	0.914	0.70	第2図
60	60	0.85	0.919	0.68	第3図
65	35	0.867	0.923	0.57	第4図
70	30	0.853	0.918	0.61	第5図
75	25	0.850	0.918	0.61	第6図
80	20	0.846	0.920	0.61	第7図

ACA: アセトアルデヒド(第1図の曲線は25.9J/gのΔH<sub>m</sub>(融点エンタルピー)を有する210℃の融点を示す)

第2図は16.5J/gのΔH<sub>m</sub>の243℃におけるピークと、16.5J/gのΔH<sub>m</sub>の206℃における第2のピークを示す。

第3図は27J/gのΔH<sub>m</sub>の241.4℃における一つのピークとΔH=12.7J/gの210℃における第2のピークを示す。

第4図はΔH=28.6J/gの236.3℃における一つのピークとΔH=5.1J/gの180.5℃における第2のピークを示す。

第5図はΔH=30.4J/gの233℃におけるピークとΔH=10J/gの173.7℃における第2のピークを示す。

第6図はΔH=33.1J/gの233.6℃におけるピークを示す。

第7図はΔH=29.3J/gの234.5℃における一つのピークとΔH=17.7J/gの198.4℃における第2のピークを示す。

実施例2

比較例1と同一の条件を用いCOPE T溶融物(IV=0.75dl/g;イソフタル酸15重量%)をII軸スクリュウ押出機中に27kg/hで連続的に供給し、同

ダイ : 290℃

融点-30℃から-40℃の乾燥空気を用い水分0.005%以下までに材料をよく乾燥することが要求される。

本実施例では比較例1のCOPE Tを用いた。

以下の表はブロー条件および得られた結果を示す。

型番	バレル/ヘッド/ダイ温度℃	押し出し時間No.	押し出し重量gr	押し出し速度kg/h	スクリュウ速度rpm	ACA ppm	落下試験cm
COPE T	230 270 280	960	42	50.4	48	3.6	62

ACA: アセトアルデヒド

実施例3~8

これらの実施例は実施例1のブロックコポリマーCOPE T/PET組成物の押出ブロー成形を示す。

ブロック・コポリマー組成物を乾燥し、比較例2の一般的な記載に従ってブロー成形した。

以下の表はブロー条件と得られた結果を示す。

実施例	COPE T/PET	バレル/ヘッド/ダイ温度℃	押し出し時間No.	押し出し重量gr	押し出し速度kg/h	スクリュウ速度rpm	ACA ppm	落下試験cm
3	50% 50%	250 280	300 960	42	1	50.4	57	2.3 90
4	60% 40%	250 280	300 960	42	1	50.4	56	5.2 66
5	65% 35%	245 280	300 960	42	1	50.4	58	7.9 69
6	70% 30%	240 280	300 960	42	1	50.4	50	3.2 67
7	75% 25%	240 280	300 960	42	1	50.4	56	3.0 66
8	80% 20%	240 280	300 960	42	1	50.4	55	3.2 65

実施例9

本実施例はブロックコポリマーCOPE T/PLCの押出ブロー成形を示す。このブロックコポリマーは、PBTに代えてポリカプロラクトン(PLC)15重

量%を用いる以外実施例2の条件で調製した。

以下の表にブロー条件と得られた結果を示す。

樹脂	温度 ℃	時間 No.	重量 gr	700777 kg/h	スリッ 速度 rpm	ACA ppa	落下 試験 cm
	230 270 280 960	42	1	50.4	50	306	58

実施例10～12

本実施例は実施例1に従って調製されたブロックポリマーCOPET/PE  
T=70/30の押出ブロー成形に關し、このポリマーはブロー前に、実施例1  
0ではPBT(IV=1.220dl/g)3.5重量%と；実施例11ではポリカ  
ーボネート(PC)5重量%と；実施例12ではフェノキシ樹脂5重量%と混合し  
た。

混合物を次いで比較例2の一般的方法に従って乾燥しブロー成形した。

PET樹脂はジェネラル・エレクトリックの製品であり；PCはダウ・ケミカ  
ルの；フェノキシ樹脂はユニオン・カーバイドの製品である。

以下の表はブロー条件と得られた結果を示す。

樹脂	温度 ℃	時間 No.	重量 gr	700777 kg/h	スリッ 速度 rpm	ACA ppa	落下試験 cm
10	240 280 300	960	42	50.4	52	3.7	70
11	240 280 300	960	42	50.4	52	3.7	70
12	240 280 300	960	42	50.4	52	3.7	69

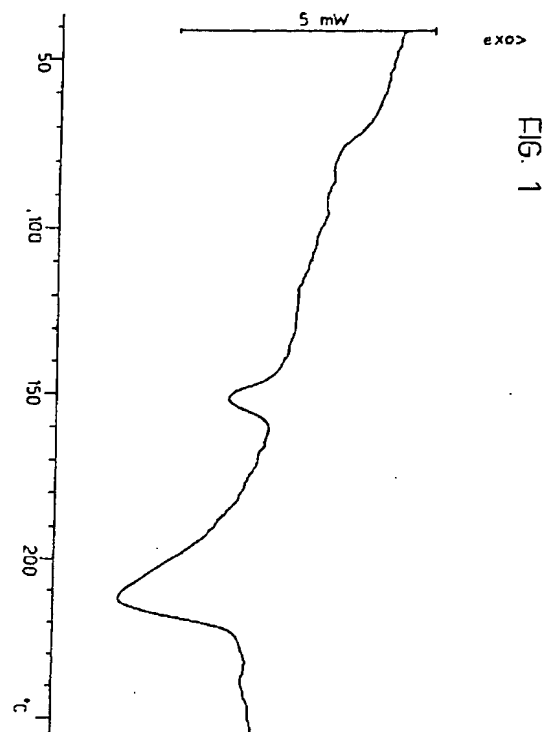


FIG. 1

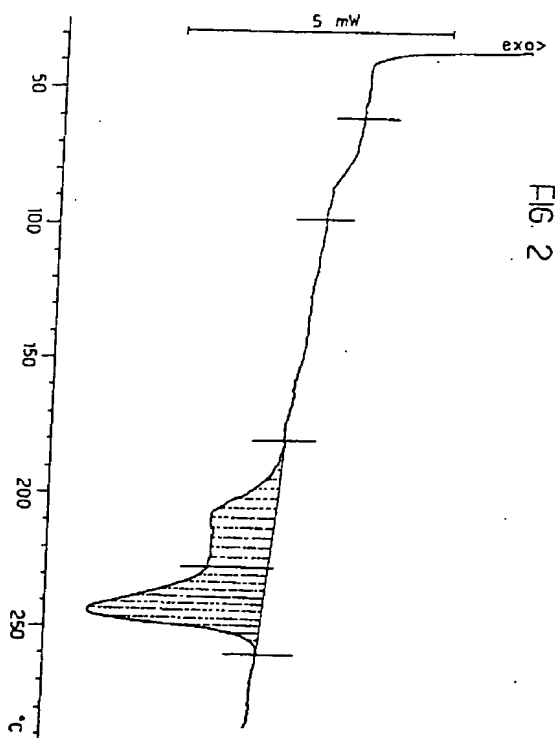


FIG. 2

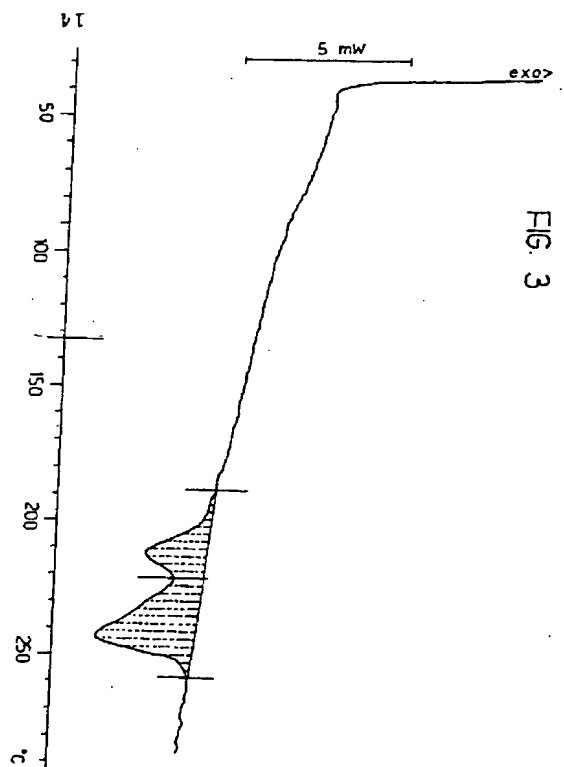
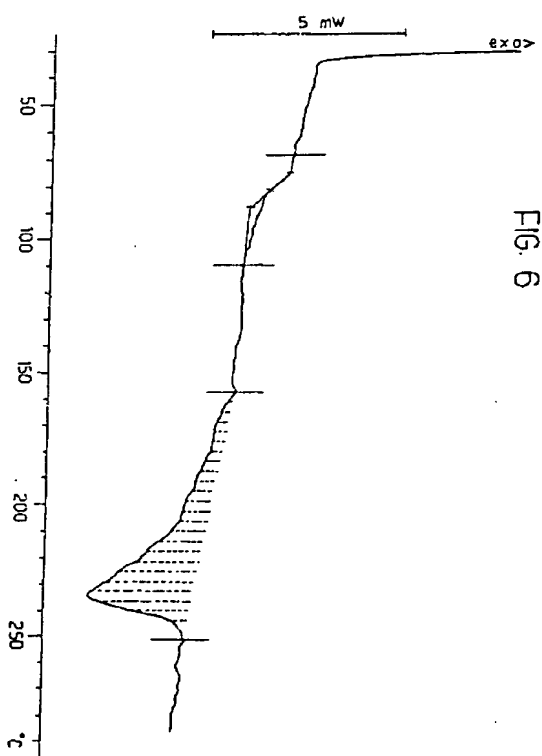
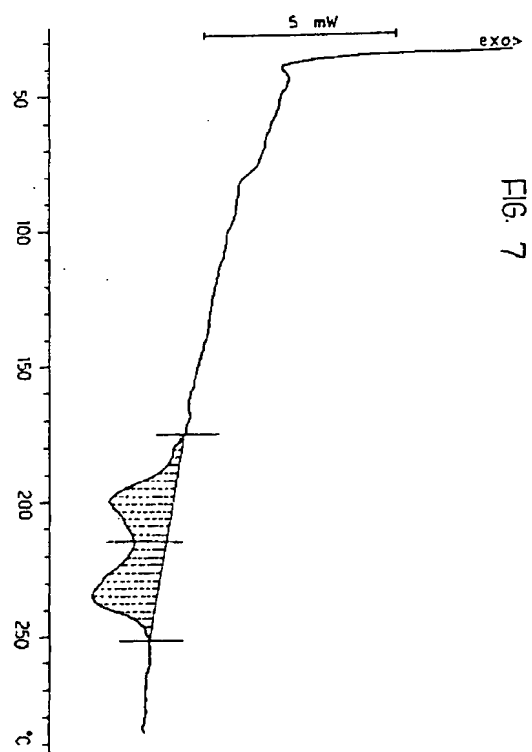
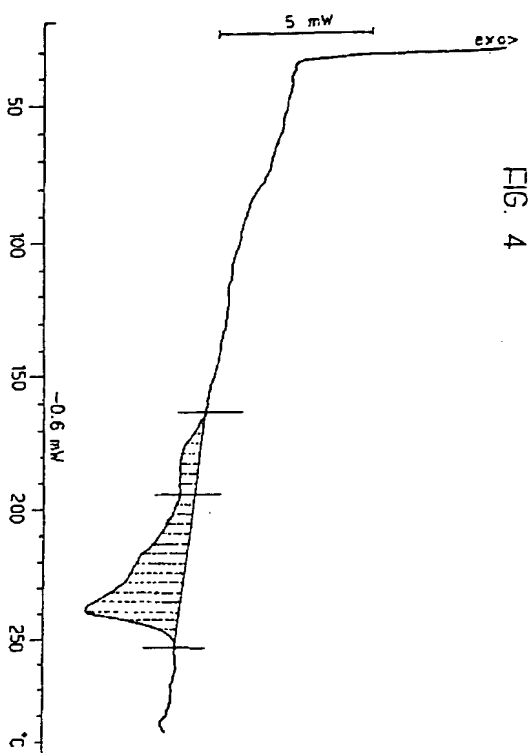
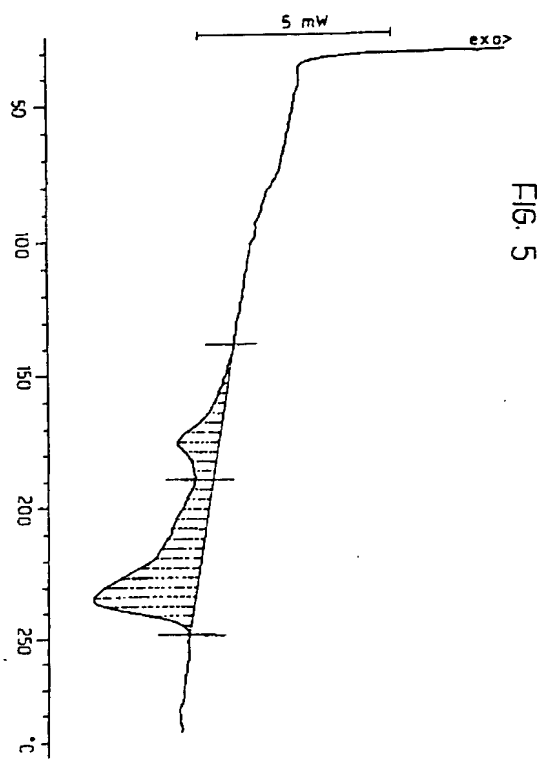


FIG. 3



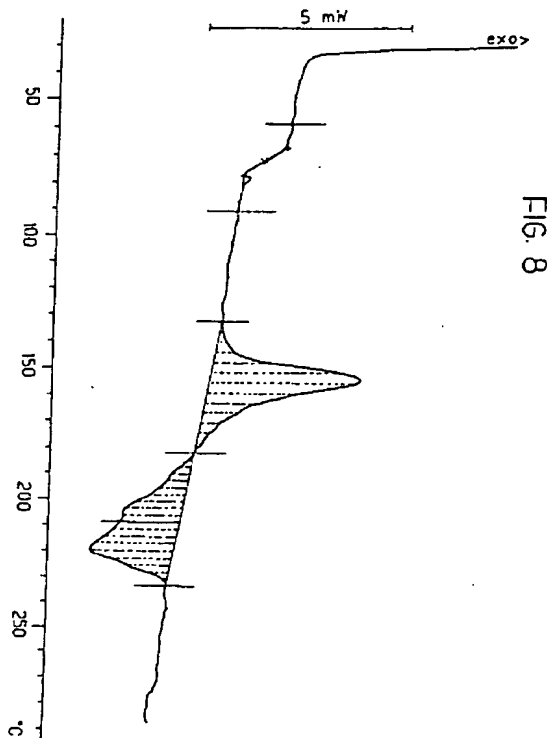


FIG. 8

ポリ(エステル)樹脂のCOOHおよび/またはOH基と反応性の基を含み2官能性化合物の存在下に異なったポリ(エステル)樹脂を固体状での重合反応により反応させて得られるポリ(エステル)樹脂のブロックコポリマー。このコポリマーは式X-A-Yを有し、XおよびYは異なったポリ(エステル)樹脂のブロックであり、Aは特に芳香族テトラカルボン酸二無水物から誘導される有機ラジカルである。

## 国際調査報告 PCT/EP 92/00668

1. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		Inventor's Classification (IPC) or in the Patent Classification (IPC)	
Int. Cl. 5 C08G63/20; C08L67/02; C08L67/00			
2. PRIOR ART			
3. CLAIMS			
4. SUMMARY OF THE INVENTION			
5. BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS			
6. REFERENCES CITED			
7. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category	Reference to Document	IPC Class. (IPC Class)	Relevance to the Invention
A	DE, A 2 210 075 (BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AG) 8 September 1973 (05.09.73) see page 4, paragraph 1 - page 5, paragraph 1; claim 1 see page 5, paragraph 4 - page 6, paragraph 1	1-3, 10	
A	EP, A 0 095 189 (TOYO ROSEKI KADUSHIKI KAISHA) 30 November 1983 (30.11.83) see claim 1	5, 8, 10	
A	US, A 3 446 778 (R.C. WALLER, ET AL) 27 May 1969 (27.05.69) see claim 1	6, 8	
8. STATE OF THE ART			
9. STATE OF THE ART			
10. STATE OF THE ART			
11. STATE OF THE ART			
12. STATE OF THE ART			
13. STATE OF THE ART			
14. STATE OF THE ART			
15. STATE OF THE ART			
16. STATE OF THE ART			
17. STATE OF THE ART			
18. STATE OF THE ART			
19. STATE OF THE ART			
20. STATE OF THE ART			
21. STATE OF THE ART			
22. STATE OF THE ART			
23. STATE OF THE ART			
24. STATE OF THE ART			
25. STATE OF THE ART			
26. STATE OF THE ART			
27. STATE OF THE ART			
28. STATE OF THE ART			
29. STATE OF THE ART			
30. STATE OF THE ART			
31. STATE OF THE ART			
32. STATE OF THE ART			
33. STATE OF THE ART			
34. STATE OF THE ART			
35. STATE OF THE ART			
36. STATE OF THE ART			
37. STATE OF THE ART			
38. STATE OF THE ART			
39. STATE OF THE ART			
40. STATE OF THE ART			
41. STATE OF THE ART			
42. STATE OF THE ART			
43. STATE OF THE ART			
44. STATE OF THE ART			
45. STATE OF THE ART			
46. STATE OF THE ART			
47. STATE OF THE ART			
48. STATE OF THE ART			
49. STATE OF THE ART			
50. STATE OF THE ART			
51. STATE OF THE ART			
52. STATE OF THE ART			
53. STATE OF THE ART			
54. STATE OF THE ART			
55. STATE OF THE ART			
56. STATE OF THE ART			
57. STATE OF THE ART			
58. STATE OF THE ART			
59. STATE OF THE ART			
60. STATE OF THE ART			
61. STATE OF THE ART			
62. STATE OF THE ART			
63. STATE OF THE ART			
64. STATE OF THE ART			
65. STATE OF THE ART			
66. STATE OF THE ART			
67. STATE OF THE ART			
68. STATE OF THE ART			
69. STATE OF THE ART			
70. STATE OF THE ART			
71. STATE OF THE ART			
72. STATE OF THE ART			
73. STATE OF THE ART			
74. STATE OF THE ART			
75. STATE OF THE ART			
76. STATE OF THE ART			
77. STATE OF THE ART			
78. STATE OF THE ART			
79. STATE OF THE ART			
80. STATE OF THE ART			
81. STATE OF THE ART			
82. STATE OF THE ART			
83. STATE OF THE ART			
84. STATE OF THE ART			
85. STATE OF THE ART			
86. STATE OF THE ART			
87. STATE OF THE ART			
88. STATE OF THE ART			
89. STATE OF THE ART			
90. STATE OF THE ART			
91. STATE OF THE ART			
92. STATE OF THE ART			
93. STATE OF THE ART			
94. STATE OF THE ART			
95. STATE OF THE ART			
96. STATE OF THE ART			
97. STATE OF THE ART			
98. STATE OF THE ART			
99. STATE OF THE ART			
100. STATE OF THE ART			

## 国際調査報告

EP 9200668  
SA 57636

This report is the result of a search conducted by the European Patent Office (EPO) in accordance with the provisions of the European Patent Convention (EPC) and the Paris Convention for the Protection of Industrial Property (PC).

Patent document No. in search report	Publication date	Patent family (number(s))	Publication date
DE-A-2210075	06-09-73	None	
EP-A-0095189	30-11-83	JP-A- 58206562 CA-A- 1213587 US-A- 4584353	01-12-83 04-11-86 22-04-86
US-A-3446778	27-05-69	BE-A- 667828 CH-A- 501022 DE-A- 1570578 FR-A- 1452748 GB-A- 1115767 LU-A- 49255 NL-A- 6510148	31-12-70 26-02-70 04-10-65 07-02-66

For more details about this search, see Official Journal of the European Patent Office, No. 13/92